

# The Thermodynamic Computational Model and Its Application for Rare Earth Hydrogenation Reaction

Wenlang Luo, Xiaohui Zeng, Andong Xie, Tianyang Yu

College of Electronic and Information Engineering, Jinggangshan University, Ji'an Jiangxi  
Email: [8102011wen@163.com](mailto:8102011wen@163.com)

Received: Feb. 8<sup>th</sup>, 2015; accepted: Feb. 21<sup>st</sup>, 2015; published: Feb. 26<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

According to quantum mechanics, thermodynamics and statistical physics, and chemical reaction theory, the thermodynamics computational model of rare earth hydrogenation reaction is established, and the corresponding computational software is developed and used in the thermodynamics calculations of hydrogenation reactions of light rare earth metals La, Ce, Pr, Nd, Sm. The thermodynamic characteristics of these hydrogenation reactions show that La and Ce have better properties of hydrogen absorption than Pr, Nd, Sm, so La, Ce are the main study objects of hydrogen storage material of rare earth.

## Keywords

Rare Earth, Hydrogenation Reaction, Thermodynamic Computational Model, Application

---

## 稀土吸氢反应热力学计算模型及应用

罗文浪, 曾小荟, 谢安东, 虞添旸

井冈山大学电子与信息工程学院, 江西 吉安  
Email: [8102011wen@163.com](mailto:8102011wen@163.com)

收稿日期: 2015年2月8日; 录用日期: 2015年2月21日; 发布日期: 2015年2月26日

## 摘要

根据量子力学、热力学与统计物理学和化学反应等理论，建立了稀土氢反应热力学的理论计算模型，并编制相应的计算软件，应用于几种储氢轻稀土金属La、Ce、Pr、Nd、Sm与氢反应热力学的计算，获得了La、Ce、Pr、Nd、Sm与氢反应热力学的特性，结果表明La、Ce具有比Pr、Nd、Sm更好的吸氢特性，可作为稀土储氢的重点研究材料。

## 关键词

稀土，吸氢反应，热力学计算模型，应用

## 1. 引言

氢是一种环保能源材料[1] [2]，氢的高密度安全存储是氢能开发应用的关键技术之一[3]。在当前已开发的一系列储氢材料中，稀土储氢材料的性能最佳[4]-[6]，它具有常温低压高密度吸放氢气的特性，在镍氢电池和燃料电池中得到了最广泛的应用[7]。随着环保电动汽车的市场化，对镍氢电池和燃料电池提出了更高的指标要求[8]，因此开发高性能的稀土储氢材料成为当前清洁能源领域的重大课题。

探讨稀土氢反应热力学特性是寻找新型稀土储氢合金的重要途径之一。本项目根据量子力学、热力学与统计物理学和化学反应等理论，通过建立稀土氢反应热力学的理论模型，以及计算机模拟方法，获得 213.15 K~373.15 K 温度范围内，几种储氢轻稀土 La、Ce、Pr、Nd、Sm 与氢反应热力学的特性，通过比较多种稀土对氢的亲合差异，为探索新型稀土储氢合金提供方向和依据。

## 2. 计算模型

根据量子力学、热力学与统计物理学和化学反应等理论，我们建立了以下稀土氢反应热力学的理论计算模型。

### 2.1. 稀土氢反应体系焓 $H$ 、熵 $S$ 的获得

对于稀土  $R$  ( $R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ )与  $\text{H}_2$  反应这种气固多相反应：



气相反应物  $\text{H}_2$  的内能  $E = E_n + E_e$ ，熵  $S = S_n + S_e$ ，其中核运动能量  $E_n$  和电子能量  $E_e$ 、核运动熵  $S_n$  与电子运动熵  $S_e$  可通过量子力学对单分子计算并通过统计热力学获得。进一步根据热力学函数关系  $H = E + PV = E + RT$ ，可由  $E$  获得  $H$  值。固相生成物  $\text{RH}_2$  在有限温度范围的体积变化很小，有  $H = E + PV \approx E$ ，即其  $H$  值近似等于  $E$  值。且固相  $\text{RH}_2$  的核运动主要是振动，没有明显的平动和转动，其核动能  $E_n$  可用其气相分子的核振动能  $E_v$  近似代替，因此其核运动焓  $H_n \approx E_v$ 。同理， $\text{RH}_2$  的核运动和电子熵近似为该物质气相核振动熵与电子熵之和，即  $S \approx S_v + S_e$ 。因此， $\text{H}_2$ 、 $\text{RH}_2$  在不同温度下的  $H$  和  $S$  值，均可通过密度泛函 B3LYP 方法计算获得。

对于稀土金属  $R$  各温度下的  $H$  和  $S$  值，可由热力学理论导出  $H$ 、 $S$  与温度  $T$  的关系进行计算。即：

$$H_T - H_{298} = aT + \frac{1}{2}(b \times 10^{-3})T^2 + \frac{1}{3}(c \times 10^{-6})T^3 - \frac{d \times 10^5}{T} - A, \quad (2)$$

$$S_T = a \ln T + (b \times 10^{-3})T + \frac{1}{2}(c \times 10^{-6})T^2 - \left[ \frac{d \times 10^5}{2T^2} \right] - B. \quad (3)$$

其中  $H_{298}$  同样可近似等于固体在 298 K 时的  $E$  值。根据 Debye 理论模型, 固体的  $E$  值为:

$$E = 3N \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} + \frac{3}{2} N h \nu \quad (4)$$

$$\Theta = \frac{h\nu}{K} \quad (5)$$

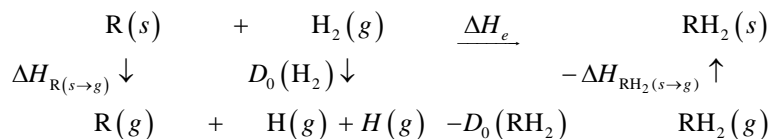
式中  $N$  是阿佛加德罗常数,  $h$  为普朗克常数,  $k$  为波耳兹曼常数,  $\nu$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) 为谐振频率。通过查阅有关热力学参数可得(2)、(3)式中的常数  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $A$ 、 $B$  以及 Debye 温度  $\Theta$ , 由此可计算出 R 在不同温度下的  $H$  和  $S$  值。

## 2.2. 稀土氢反应体系 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f S_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 以及反应平衡压力 $P_{\text{H}_2}$ 的获得

对于稀土氢反应(1)式, 有:

$$\Delta_f H_m^\ominus = \Delta H_n + \Delta H_e = H(\text{RH}_2) - H(\text{R}) - H(\text{H}_2) + \Delta H_e \quad (6)$$

即可由上述求得的  $H(\text{RH}_2) - H(\text{R}) - H(\text{H}_2)$  获得反应的核运动焐变  $\Delta H_n$ , 而反应的电子焐变  $\Delta H_e$  可由以下关系求得:



$D_0(\text{H}_2)$ 、 $-D_0(\text{RH}_2)$  分别为气相  $\text{H}_2$ 、 $\text{RH}_2$  的化学离解能,  $\Delta H_{\text{R}(s \rightarrow g)}$ 、 $\Delta H_{\text{RH}_2(s \rightarrow g)}$  分别为固相 R、 $\text{RH}_2$  的相变焐, 考虑到固相 R、 $\text{RH}_2$  的相变焐接近, 且物质在相变过程中的电子焐变较小, 因此:

$$\Delta H_e = \Delta H_{\text{R}(s \rightarrow g)} + D_0(\text{H}_2) - D_0(\text{RH}_2) - \Delta H_{\text{RH}_2(s \rightarrow g)} \approx D_0(\text{H}_2) - D_0(\text{RH}_2)$$

对反应(1)式, 还有:

$$\Delta_f S_m^\ominus = S(\text{RH}_2) - S(\text{R}) - S(\text{H}_2) \quad (7)$$

$$\Delta_f G_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus - T \Delta_f S_m^\ominus \quad (8)$$

而吉布斯函数变化与反应平衡常数  $K_p$  及气体平衡压力  $P_{\text{H}_2}$  的关系为

$$\Delta_f G_m^\ominus = -RT \ln K_p = RT \ln P_{\text{H}_2} \quad (9)$$

由此可获得气体平衡压力  $P_{\text{H}_2}$  与温度的关系。

## 3. 计算结果及讨论

### 3.1. 计算结果

根据上述稀土氢反应计算模型, 我们用 C# 编制了相应的计算程序, 并应用于 La、Ce、Pr、Nd、Sm 与氢反应热力学的计算, 获得了稀土氢反应体系的焐变  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、熵变  $\Delta_f S_m^\ominus$ 、自由能变化  $\Delta_f G_m^\ominus$  以及反应平衡压力的自然对数  $\ln P_{\text{H}_2}$ , 计算结果见表 1~表 4。

### 3.2. 讨论

由表 1 可见, 稀土 La、Ce、Pr、Nd 与  $\text{H}_2$  反应形成稀土氢化物焐变均为负值, 表明它们吸收  $\text{H}_2$  的反应是放热反应, La、Ce 吸收  $\text{H}_2$  后放热量明显比 Pr、Nd 的放热量大, 表明同一温度下 La、Ce 吸收  $\text{H}_2$  的量比 Pr、Nd 的多。而 Sm 与  $\text{H}_2$  反应的焐变为正值, 是吸热反应, 表明 Sm 与  $\text{H}_2$  在计算的温度范围内

**Table 1.**  $\Delta_f H_m^\ominus$  for rare earth hydrogenation reactions

**表 1.** 稀土氢反应体系的  $\Delta_f H_m^\ominus$

| T (K)  | $\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ/mol) |                  |                  |                  |                  |
|--------|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|        | LaH <sub>2</sub>                | CeH <sub>2</sub> | PrH <sub>2</sub> | NdH <sub>2</sub> | SmH <sub>2</sub> |
| 213.15 | -140.762                        | -129.731         | -8.761           | -10.594          | 26.152           |
| 223.15 | -141.281                        | -130.216         | -10.262          | -11.128          | 25.598           |
| 233.15 | -141.793                        | -130.696         | -11.758          | -11.656          | 25.051           |
| 243.15 | -142.301                        | -131.182         | -13.255          | -12.186          | 24.503           |
| 253.15 | -142.814                        | -131.666         | -14.754          | -12.715          | 23.953           |
| 263.15 | -143.315                        | -132.145         | -16.243          | -13.237          | 23.415           |
| 273.15 | -143.821                        | -132.626         | -17.738          | -13.761          | 22.871           |
| 283.15 | -144.323                        | -133.110         | -19.230          | -14.288          | 22.325           |
| 303.15 | -145.317                        | -134.068         | -21.204          | -15.331          | 21.251           |
| 313.15 | -145.813                        | -134.547         | -22.690          | -15.852          | 20.714           |
| 323.15 | -146.302                        | -135.024         | -24.174          | -16.367          | 20.179           |
| 333.15 | -146.795                        | -135.499         | -25.659          | -16.888          | 19.648           |
| 343.15 | -147.280                        | -135.981         | -27.138          | -17.403          | 19.114           |
| 353.15 | -147.762                        | -136.453         | -28.615          | -17.916          | 18.588           |
| 363.15 | -148.245                        | -136.928         | -30.097          | -18.431          | 18.061           |
| 373.15 | -148.728                        | -137.404         | -31.574          | -18.944          | 17.532           |

**Table 2.**  $\Delta_f S_m^\ominus$  for rare earth hydrogenation reactions

**表 2.** 稀土氢反应体系的  $\Delta_f S_m^\ominus$

| T (K)  | $\Delta_f S_m^\ominus$ (J/mol·K) |                  |                  |                  |                  |
|--------|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|        | LaH <sub>2</sub>                 | CeH <sub>2</sub> | PrH <sub>2</sub> | NdH <sub>2</sub> | SmH <sub>2</sub> |
| 213.15 | -160.957                         | -158.885         | -155.180         | -153.755         | -154.178         |
| 223.15 | -163.321                         | -161.107         | -157.475         | -156.189         | -156.703         |
| 233.15 | -165.571                         | -163.233         | -159.661         | -158.510         | -159.113         |
| 243.15 | -167.715                         | -165.262         | -161.745         | -160.728         | -161.412         |
| 253.15 | -169.764                         | -167.206         | -163.744         | -162.852         | -163.614         |
| 263.15 | -171.728                         | -169.074         | -165.656         | -164.894         | -165.726         |
| 273.15 | -173.603                         | -170.866         | -167.491         | -166.852         | -167.747         |
| 283.15 | -175.407                         | -172.596         | -169.256         | -168.736         | -169.693         |
| 303.15 | -178.806                         | -175.875         | -172.589         | -172.297         | -173.374         |
| 313.15 | -180.406                         | -177.423         | -174.165         | -173.981         | -175.109         |
| 323.15 | -181.955                         | -178.927         | -175.689         | -175.613         | -176.790         |
| 333.15 | -183.445                         | -180.384         | -177.160         | -177.192         | -178.415         |
| 343.15 | -184.887                         | -181.795         | -178.582         | -178.717         | -179.985         |
| 353.15 | -186.282                         | -183.165         | -179.962         | -180.201         | -181.506         |
| 363.15 | -187.627                         | -184.492         | -181.296         | -181.633         | -182.980         |
| 373.15 | -188.931                         | -185.779         | -182.588         | -183.026         | -184.408         |

Table 3.  $\Delta_f G_m^\ominus$  for rare earth hydrogenation reactions表 3. 稀土氢反应体系的  $\Delta_f G_m^\ominus$ 

| T (K)  | $\Delta_f G_m^\ominus$ (kJ/mol) |                  |                  |                  |                  |
|--------|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|        | LaH <sub>2</sub>                | CeH <sub>2</sub> | PrH <sub>2</sub> | NdH <sub>2</sub> | SmH <sub>2</sub> |
| 213.15 | -106.454                        | -95.864          | 24.316           | 22.179           | 59.015           |
| 223.15 | -104.836                        | -94.265          | 24.878           | 23.726           | 60.566           |
| 233.15 | -103.190                        | -92.638          | 25.467           | 25.300           | 62.148           |
| 243.15 | -101.521                        | -90.998          | 26.073           | 26.895           | 63.750           |
| 253.15 | -99.838                         | -89.338          | 26.697           | 28.511           | 65.372           |
| 263.15 | -98.125                         | -87.653          | 27.349           | 30.155           | 67.026           |
| 273.15 | -96.401                         | -85.954          | 28.012           | 31.814           | 68.691           |
| 283.15 | -94.657                         | -84.239          | 28.695           | 33.490           | 70.374           |
| 303.15 | -91.112                         | -80.752          | 31.116           | 36.900           | 73.809           |
| 313.15 | -89.319                         | -78.987          | 31.849           | 38.630           | 75.549           |
| 323.15 | -87.503                         | -77.204          | 32.600           | 40.383           | 77.309           |
| 333.15 | -85.680                         | -75.404          | 33.362           | 42.144           | 79.086           |
| 343.15 | -83.836                         | -73.598          | 34.143           | 43.924           | 80.876           |
| 353.15 | -81.977                         | -71.768          | 34.939           | 45.722           | 82.687           |
| 363.15 | -80.108                         | -69.929          | 35.740           | 47.529           | 84.510           |
| 373.15 | -78.228                         | -68.081          | 36.559           | 49.352           | 86.343           |

无法进行自发反应。

由表 2 可见, 稀土 La、Ce、Pr、Nd、Sm 吸收 H<sub>2</sub> 后的熵变均为负值, 表明稀土吸收 H<sub>2</sub> 后体系总的有序度增加, 体系由气、固两相变为以固相为主的状态。随着温度增加, 熵变有减少的趋势, 说明随着温度升高, 吸收反应将逐步减弱。同一温度下, La、Ce 的熵减小量最大, 说明 La、Ce 比 Pr、Nd、Sm 更容易吸收 H<sub>2</sub>, 或吸收的更多。

由表 3 可见, La、Ce 吸收 H<sub>2</sub> 的  $\Delta_f G_m^\ominus < -60$  kJ/mol, 表明在所计算的温度范围内, La、Ce 能够自发吸收 H<sub>2</sub>。而 Pr、Nd、Sm 吸收 H<sub>2</sub> 的  $\Delta_f G_m^\ominus > 0$ , 表明无法自发吸收 H<sub>2</sub>, 必须提供适当的活化能。因此, La、Ce 具有比 Pr、Nd、Sm 更好的吸 H<sub>2</sub> 特性。La、Ce、Pr、Nd、Sm 吸收 H<sub>2</sub> 的  $\Delta_f G_m^\ominus$  值均随温度上升而上升, 表明温度增加不利于吸收反应。

从表 4 可见, La、Ce、Pr、Nd、Sm 吸收 H<sub>2</sub> 的气体平衡压力  $P_{H_2}$  的自然对数也有明显差异, La、Ce 吸氢反应体系达到平衡时 H<sub>2</sub> 的压力比 Pr、Nd、Sm 的要低得多, 例如在 283 K 温度时可达 23 个数量级以上, 表明在所计算的温度范围内, 同一温度下 La、Ce 的吸氢能力比 Pr、Nd、Sm 要强得多, 吸氢强弱依次为 La、Ce、Pr、Nd、Sm。

#### 4. 结论

本项目根据量子力学、热力学与统计物理学和化学反应等理论, 通过建立稀土氢反应热力学的理论模型, 通过计算机模拟方法, 获得了 213.15 K~373.15 K 温度范围内 La、Ce、Pr、Nd、Sm 几种轻稀土吸氢反应热力学的特性。结果表明, 稀土 La、Ce、Pr、Nd 吸收 H<sub>2</sub> 后的焓变为负值, 表明过程为放热反应,

**Table 4.**  $\ln P_{\text{H}_2}$  for rare earth hydrogenation reactions

**表 4.** 稀土氢反应体系  $\text{H}_2$  反应平衡压力的自然对数  $\ln P_{\text{H}_2}$ 

| T (K)  | $\ln P_{\text{H}_2}$ |                  |                  |                  |                  |
|--------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|        | LaH <sub>2</sub>     | CeH <sub>2</sub> | PrH <sub>2</sub> | NdH <sub>2</sub> | SmH <sub>2</sub> |
| 213.15 | -60.068              | -54.093          | 13.721           | 12.515           | 33.300           |
| 223.15 | -56.504              | -50.807          | 13.409           | 12.787           | 32.644           |
| 233.15 | -53.231              | -47.788          | 13.137           | 13.051           | 32.060           |
| 243.15 | -50.217              | -45.012          | 12.897           | 13.303           | 31.534           |
| 253.15 | -47.433              | -42.445          | 12.684           | 13.546           | 31.058           |
| 263.15 | -44.848              | -40.062          | 12.500           | 13.782           | 30.634           |
| 273.15 | -42.447              | -37.847          | 12.334           | 14.008           | 30.246           |
| 283.15 | -40.207              | -35.782          | 12.188           | 14.225           | 29.892           |
| 303.15 | -36.148              | -32.038          | 12.345           | 14.640           | 29.283           |
| 313.15 | -34.305              | -30.337          | 12.232           | 14.837           | 29.016           |
| 323.15 | -32.567              | -28.734          | 12.133           | 15.030           | 28.773           |
| 333.15 | -30.932              | -27.222          | 12.044           | 15.215           | 28.551           |
| 343.15 | -29.384              | -25.796          | 11.967           | 15.395           | 28.347           |
| 353.15 | -27.919              | -24.442          | 11.899           | 15.572           | 28.161           |
| 363.15 | -26.531              | -23.160          | 11.837           | 15.741           | 27.989           |
| 373.15 | -25.214              | -21.944          | 11.784           | 15.907           | 27.830           |

且放热量依次为 La、Ce、Pr、Nd，而 Sm 吸收  $\text{H}_2$  则是吸热反应，表明 Sm 与  $\text{H}_2$  亲和性较差。稀土 La、Ce、Pr、Nd、Sm 吸收  $\text{H}_2$  后的熵变均为负值，结合焓变情况表明 Sm 吸收  $\text{H}_2$  无法自发进行。进一步结合自由能的变化情况，La、Ce 吸收  $\text{H}_2$  的  $\Delta_f G_m^\ominus < -60 \text{ kJ/mol}$ ，表明 La、Ce 能够自发吸收  $\text{H}_2$ ，而 Pr、Nd、Sm 吸收  $\text{H}_2$  的  $\Delta_f G_m^\ominus > 0$ ，表明 Pr、Nd、Sm 无法自发吸收  $\text{H}_2$ ，必须为它们提供适当的活化能。La、Ce 吸氢反应达到平衡时  $\text{H}_2$  的压力比 Pr、Nd、Sm 的要低得多，可达到 23 个数量级以上，表明同一温度下 La、Ce 的吸氢能力比 Pr、Nd、Sm 要强得多，吸氢强弱依次为 La、Ce、Pr、Nd、Sm。

以上结果表明，La、Ce 具有比 Pr、Nd、Sm 更好的吸  $\text{H}_2$  特性，因此 La、Ce 是稀土储氢的重点研究材料，探索以 La、Ce 为基础的稀土储氢合金是当前发展稀土储氢材料的重要研究方向。而 Pr、Nd、Sm 虽然吸  $\text{H}_2$  活性较差，但也可能有其他方面的特性，作为稀土储氢材料的应用也值得进一步研究探索。

## 基金项目

本研究得到江西省科技支撑计划项目(2010BGA00900)的资助。

## 参考文献 (References)

- [1] 张聪 (2014) 世界氢能技术研究和应用新进展. *石油石化节能*, **8**, 56-59.
- [2] 孙欣 (2012) 氢能源的发展现状及展望. *技术与市场*, **4**, 261-262.
- [3] 朱来成 (2011) 发展氢能源的技术问题探讨. *计算机与应用化学*, **8**, 1079-1081.
- [4] 林河成 (2013) 稀土储氢合金材料发展现状. *金属材料研究*, **4**, 30-34.

- [5] 林河成 (2014) 稀土功能材料的发展现状及前景. *金属材料研究*, **1**, 26-31.
- [6] 李健靓, 王瑶, 张欣 (2013) 稀土镁基贮氢合金的研究进展. *金属功能材料*, **4**, 21-25.
- [7] 张丽华, 张临婕 (2012) 近两年稀土贮氢合金及镍氢电池产业状况. *稀土信息*, **1**, 16-19.
- [8] 朱东, 曾祥兵, 任海娟 (2011) 混合动力汽车用镍氢电池性能研究. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, **12**, 1792-1794.